

JP8179389

Publication Title:

NONLINEAR OPTICAL MATERIAL AND NONLINEAR OPTICAL WAVEGUIDE ELEMENT

Abstract:

Abstract of JP8179389

PURPOSE: To provide a nonlinear optical material which exhibits a large quadratic or higher nonlinear optical effect and has a lower light propagation loss, and a nonlinear optical waveguide element formed by using this material.
CONSTITUTION: This nonlinear optical material is formed by substituting deuterium for at least 70% of hydrogen in a polymer compd. of a nonlinear optical compd.-compounded polymer compsn. formed by compounding an org. nonlinear optical compd. with a polymer material and/or a nonlinear optical compd. carrying polymer compsn. formed by bonding the org. nonlinear optical compd. to a high-polymer compd. This nonlinear optical waveguide element contains the nonlinear optical material in org. nonlinear optical layer. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-179389

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4			
C 0 7 C 251/10		9451-4H		
// C 0 7 C 245/08		9451-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-322239	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成6年(1994)12月26日	(72) 発明者	広田 一雄 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	細田 雅弘 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	田井 和夫 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 非線形光学材料及び非線形光導波路素子

(57) 【要約】

【目的】 大きな2次以上の非線形光学効果を示し、光伝搬損失の少ない非線形光学材料及びそれを用いてなる非線形光導波路素子を提供する。

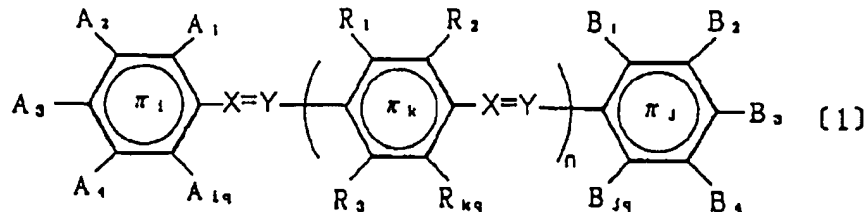
【構成】 有機非線形光学化合物が高分子物質に配合されてなる非線形光学化合物配合高分子組成物及び又は有機非線形光学化合物が高分子化合物に結合されてなる非線形光学化合物担持高分子化合物において、高分子化合物の水素の少なくとも70%が重水素によって置換されてなることを特徴とする非線形光学材料及び上記非線形光学材料を有機非線形光学層に含有することを特徴とする非線形光導波路素子。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機非線形光学化合物が高分子物質中に溶解もしくは分散してなる非線形光学化合物配合高分子組成物及び又は有機非線形光学化合物が高分子化合物に結合又は配位されてなる非線形光学化合物担持高分子化合物を含有する非線形光学材料において、高分子化合物中の水素の少なくとも70%が重水素によって置換され*



(上式中、 $\pi_1 \sim \pi_k$ は、それぞれ、単環式あるいは縮合多環式の1員環の環化合物、j員環の環化合物及びk員環の環化合物からなる π 電子共役系の環状化合物、 $-X=Y-$ は各環状化合物を連結する共役系の連結子で、このX及びYは、それぞれCH、N及びN \rightarrow Oからなる群より選ばれた一対の原子又は原子団の組み合わせ、nは、 π_1 系環状化合物・連結子対群の単位数で、0以上の整数、 $A_1 \sim A_{i_q}$ は、1員環の環化合物のiq個の置換基で、それぞれ水素原子、アルキル基あるいは電子吸引基、 $B_1 \sim B_{j_q}$ は、j員環の環化合物のjq個の置換基で、それぞれ水素原子、アルキル基あるいは電子供与基、 $R_1 \sim R_{k_q}$ は、k員環の環化合物のkq個の置換基で、それぞれ水素原子あるいはアルキル基を表す。ただし、 $A_1 \sim A_{i_q}$ の少なくとも一つは電子吸引基であり、 $B_1 \sim B_{j_q}$ の少なくとも一つは電子供与基であり、 π_1 系環状化合物・連結子対群は、各単位毎に環状化合物の単環の員環数、環種、あるいは縮合環の環数及び員環数、環種の組み合わせ、各置換基の種類、配置、及び又は、連結子の種類、向き、結合位置等の構造構成が同じか又は異なる環状化合物・連結子対群を表す。)

【請求項3】 電子供与基が一般式 $-NR'_1R'_2$ で表されるアミノ基又はアミノ基誘導体であり、電子吸引基がフッ素原子、ニトロ基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基及びパーフルオロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれた基であることを特徴とする請求項2記載の非線形光学材料。(ここで、 R'_1 及び R'_2 は、それぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基及び一般式 $-(CH_2)_p$ 、OH、 $-(CH_2)_p$ 、SH又は $-(CH_2)_p$ 、NH $_2$ で表されるアルキル基誘導体(ここで、pは1~6の整数である。))からなる群より選ばれた基である。)

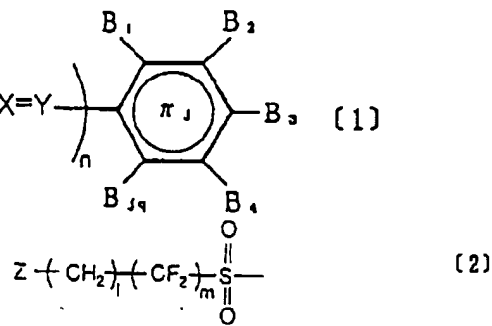
【請求項4】 パーフルオロアルキルスルホニル基が一般式〔2〕にて表される基であることを特徴とする請求項3記載の非線形光学材料。

【化2】

*ているものよりなることを特徴とする非線形光学材料。

【請求項2】 有機非線形光学化合物が、一般式〔1〕で表される1種以上の化合物あるいはそれらの誘導体によりなることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

【化1】



(上式において、lは0以上の整数、mは1以上の整数であり、置換基Zは、ハロゲン原子、ニトロ基、ジシアノビニル基及びトリシアノビニル基からなる群より選ばれた基を表す。)

【請求項5】 非線形光学層が請求項1~請求項4記載の非線形光学材料を含有してなることを特徴とする非線形光学導波路素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光集積回路等に利用される非線形光学材料及び非線形光学導波路素子に関し、さらに詳しくは、大きな二次または三次の非線形光学特性を有する有機非線形光学化合物が重水素置換高分子中に含有されてなる非線形光学材料ならびに、この材料を含有する非線形光学導波路素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 本発明の非線形光学材料は、機能性の光学素子や光学部品に使用して非線形光学効果を発現する素材物質のことである。ここにいう非線形光学効果とは、外部強電界により誘起される原子や分子の分極において、非線形分極が無視できなくなった結果生じる光学効果をいう。例えば、2次の非線形光学効果ではポッケルス効果、パラメトリック発振、第2高調波発生(SHG)等が、また、3次の非線形光学効果ではカー効果、静電誘導SHG、第3高調波発生(THG)、光強度による屈折率の変化などが知られている。2次非線形光学効果は、波長変換(SHG)素子、電気光学変調器等に、3次の非線形光学効果は、波長変換(THG)素子、高速光シャッター光演算、光双安定性素子、光スイッチング等への応用が可能である。

【0003】 非線形光学材料としては、従来から、リン酸二水素化カリウム(KDP)やニオブ酸リチウム(LiNbO $_3$)等の無機強誘電体が知られ、Landolt-Bornstein

NewSeries, Group III, Crystalland Solid State Physics, Vol 12), 光周波数選倍素子として実用化されている(新版レーザーハンドブック、第432頁~第440頁、朝倉書店)。しかし、これらの無機強誘電体より大きい非線形光学応答を示す2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)が、1979年にB. F. Levineらによって発見されて以来、有機非線形光学材料の研究開発が積極的に行われている。

【0004】これら有機非線形光学材料は、無機強誘電体より大きい非線形光学定数、速い非線形光学応答や高い破壊しきい値等が期待できる点で新しい光学材料としての用途展開が期待できる上に、分子設計やデバイス化の多様性を有するという利点を有し、将来のオプトエレクトロニクス分野の基幹材料として注目されている。

【0005】実際、MNA、1-(4-ニトロフェニル)-3,5-ジメチルピラゾール(DMNP)、(2,2-ジシアノビニル)アニソール(DIVA)や4'-ニトロベンジリデン-3-アセトアミノ-4-メトキシアニリン(MNBA)から得られるバルク単結晶は、波長変換材料として用いられている。それらの材料をファイバー型やスラブ型光導波路に加工して、光周波数選倍素子として試作されている(光機能材料、第41頁~第105頁、共立出版)。

【0006】また、4-(N-(2-ヒドロキシエチル)-N-エチルアミノ)-4'-ニトロアゾベンゼン(DR-1)をメタクリル酸エステル側の鎖に導入し、印加電場によって配向させることにより発現するポッケルス効果を用いた電気光学変調器の試作が報告されている。さらに、大きな3次の非線形光学効果を示すポリジアセチレンをスラブ型光導波路に応用し、光スイッチング素子へ展開した例も示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】一般に、非線形光学効果を示す材料を用いて、光素子を作成する場合には、光導波路を構築する必要がある。光導波路内で、効率的に非線形光学効果を発現させるためには、用いる材料が、大きな非線形光学定数を有し、光の伝搬特性に優れていることが望まれる。

【0008】一般にこれらの光導波路を使用する際の光源の波長は1.3μmもしくは1.5μm帯のものが使用されるが、有機材料の炭素-水素、酸素-水素結合はこの領域に吸収を持ち、光の透過性が落ち、損失が大きくなる。

【0009】一般に、非線形光学定数は、非線形光学化合物の含有量を多くすることにより、大きくなることが知られている。上記に記載した材料を用いて光素子形成させる場合、非線形光学化合物の含有量を増加させる必要がある。しかしながら、非線形光学化合物の含有量を多くすると、化合物の凝集や結晶化が起こり、光学的に透明かつ均一な導波路が得られない等の現象が観察さ

れていた。その結果、光伝搬損失特性が、非常に低下するといった問題が生じ、光素子を構築するのが非常に困難であった。さらに、非線形光学材料を用い、配向を行うことで非線形光学効果を発現させることが必要とされるが、一般には配向の緩和が起こり、非線形光学効果が失われていく問題があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題点に鑑みて鋭意検討した結果、非線形光学化合物を配合もしくは担持させる高分子材料に、その構成分子鎖の水素を重水素により置換した材料を用いることで、大きな二次及び三次の非線形光学特性を示し、なおかつ透明性に優れ光の損失の少ない非線形光学材料を得た。さらに、本発明者らは、上記の非線形光学材料を用いることにより、光変調特性、光スイッチング特性、光双安定性の優れた非線形光学導波路素子を得た。即ち、本発明は、有機非線形光学化合物が高分子物質中に溶解もしくは分散してなる非線形光学化合物配合高分子組成物及び又は有機非線形光学化合物が高分子化合物に結合又は配位されてなる非線形光学化合物担持高分子化合物を含有する非線形光学材料において、高分子化合物中の水素の少なくとも70%が重水素によって置換されているものよりなることを特徴とする非線形光学材料を要旨とするものであり、また、この非線形光学材料を含有してなる非線形光学導波路素子を要旨とするものである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。有機非線形光学化合物としては、前記した2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)、1-(4-ニトロフェニル)-3,5-ジメチルピラゾール(DMNP)、2-(2,2-ジシアノビニル)アニソール(DIVA)、4'-ニトロベンジリデン-3-アセトアミノ-4-メトキシアニリン(MNBA)、4-[N-(2-ヒドロキシエチル)-N-エチルアミノ]-4'-ニトロアゾベンゼン(DR-1)、その他、4-ニトロアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロ-N-メチルアニリン、4-ニトロ-N-シアノメチルアニリン、N,N-ジメチル-4-ニトロアニリン、2-アミノ-5-ニトロピリジン、2-(N-シクロオクチル)アミノ-5-ニトロピリジン、4-[1-(2-メチロール)ピロリジニル]-ニトロベンゼン、2-[1-(2-メチロール)ピロリジニル]-3-ニトロピリジン、2-[N-(α-メチルベンジル)アミノ]-5-ニトロピリジン、メチル-N-(2,4-ジニトロフェニル)アラニネート、1-(4-ニトロフェニル)-3,5-フェニルピロール、2,4-ジニトロアニリン、2-フルオロニトロベンゼン、4-フルオロニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、2-ブromo-4-ニトロアニリン、4-ニトロ-2-(N-アセチル)アミノ-N,N-ジメチルアニリン、3-メチル-4-ニトロピリジンN-オキサイド、4-ニトロアニソール、4-ニトロトルエン、4-シアノアニリン、4-シアノ-N,N-ジメチルアニソール、4-シアノトル

5

エン、4-アミノアセトフェノン、4-N,N-ジメチルアミノピリジンN-オキサイド、4-N,N-ジメチルアミノ-β-ニトロスチレン、4-N,N-ジメチルアミノシナムアルデヒド、4-メトキシシナムアルデヒド、1-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-4-ニトロブタ-1,3-ジエン、1-(4-シアノフェニル)-4-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-ブタ-1,3-ジエン、4-ニトロ-トランス-スチルベン、4-クロロ-トランス-スチルベン、トランス-4-アザスチルベン、4-アミノ-トランス-スチルベン、4-N,N-ジメチルアミノ-トランス-スチルベン、4-アミノ-4'-ニトロ-トランス-スチルベン、4-N,N-ジメチルアミノ-4'-ニトロ-トランス-スチルベン、3-メチル-4-メトキシ-4'-ニトロ-トランス-スチルベン、4-メチル-4'-ニトロ-トランス-スチルベン、4-クロロ-4'-ニトロ-トランス-スチルベン、4-メトキシ-4'-シアノ-トランス-スチルベン、4-N,N-ジメチルアミノ-4'-クロロ-トランス-スチルベン、4-N,N-ジメチルアミノ-4'-アザスチルベンN-オキサイド、2-(4-シアノメチレン-シクロヘキサ-2,5-ジエニリジン)イミダゾリジン、2-*

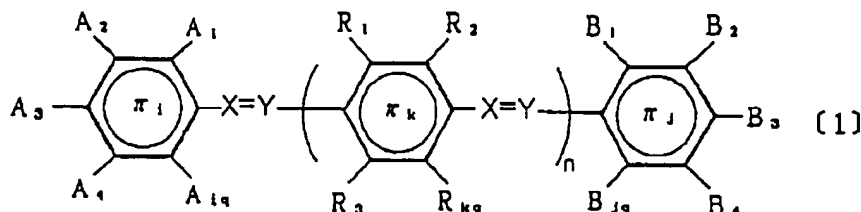
6

* (4-ジシアノメチレン-シクロヘキサ-2,5-ジエニリジン)イミダゾリジン、4-[(1-メチル-4-(1H)-ピリジニデン)エチリデン]2,5-シクロヘキサジエン-1-オン、3-エチル-2-[(2-(4-オキソ-2,5-シクロヘキサジエニリデン)エチリデン)-2,3-ジヒドロベンゾチアゾール、2-[(6-(4-カルボキシフェニルアミノ)シクロヘキサ-2,4-ジエニリデン)-3-エチル-2,3-ジヒドロキシベンゾチアゾール、モノメチルウレア、sym-ジメチルウレア、テトラメチルウレア、N,N'-ジ(4-エチルカルボキシル)フェニル-メチレンジアミン、テトラメチルテトラチアフルバレン・シアノエトキシカルボニルメチレン結合物(電荷移動錯体)、N-メチルメロシアン、N-オクタデシルメロシアン等、各種の従来公知又は未知の非線形光学特性を有する有機化合物が使用できる。

【0012】これらの中でも特に本発明の効果を発現する上で有望な物質としては、一般式〔1〕で表される化合物(以下、〔1〕化合物と略称する。)である。

【0013】

【化3】



【0014】(上式中、 $\pi_1 \sim \pi_k$ は、それぞれ、単環式あるいは縮合多環式の l 員環の環化合物、 j 員環の環化合物及び k 員環の環化合物からなる π 電子共役系の環状化合物、 $-X=Y-$ は各環状化合物を連結する共役系の連結子で、この X 及び Y は、それぞれ CH 、 N 及び $N \rightarrow O$ からなる群より選ばれた一対の原子又は原子団の組み合わせ、 n は、 π_k 系環状化合物・連結子対群の単位数で、0 以上の整数、 $A_1 \sim A_{lq}$ は、 l 員環の環化合物の lq 個の置換基で、それぞれ水素原子、アルキル基あるいは電子吸引基、 $B_1 \sim B_{jq}$ は、 j 員環の環化合物の jq 個の置換基で、それぞれ水素原子、アルキル基あるいは電子供与基、 $R_1 \sim R_{kq}$ は、 k 員環の環化合物の kq 個の置換基で、それぞれ水素原子あるいはアルキル基を表す。ただし、 $A_1 \sim A_{lq}$ の少なくとも一つは電子吸引基であり、 $B_1 \sim B_{jq}$ の少なくとも一つは電子供与基であり、 π_k 系環状化合物・連結子対群は、各単位毎に環状化合物の単環の員環数、環種、あるいは縮合環の環数及び員環数、環種の組み合わせ、各置換基の種類、配置、及び又は、連結子の種類、向き、結合位置等の構造構成が同じか又は異なる環状化合物・連結子対群を表す。)

【0015】ここで、 π 電子共役系の環状化合物である $\pi_1 \sim \pi_k$ の各骨格構成体の具体的例としては、ベンゼン環、ピリミジン環、オキサゾール環、フラン環、チアゾール環、チアジアゾール環、

ベンゾオキサゾール環、ベンゾオキサチアゾール環、ナフタレン環、アントラセン環、イソキノリン環等の芳香族化合物が挙げられる。これらうちで特に好ましい構成体は、ベンゼン環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフタレン環等である。

【0016】原子又は原子団の対 X 及び Y の組み合わせよりなる連結子 $-X=Y-$ の例としては、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=(N \rightarrow O)-$ 、 $-N=(N \rightarrow O)-$ 等の分子式によって表される、それぞれ、ビニレン基、アゾメチン基、アゾ基、ニトロ基、アゾキシ基等の基が挙げられる。

【0017】 $B_1 \sim B_{jq}$ における電子供与基は、 $-R'_1$ 、 $-OR'_1$ 、 $-SR'_1$ 、 $-NR'_1R'_2$ 、 $-N=N'R'_2$ 等の一般式で表される基が好例として挙げられる。ここで R'_1 及び R'_2 は、それぞれ水素原子、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 4~8 のシクロアルキル基及び $-(CH_2)_p$ 、 OH 、 $-(CH_2)_p$ 、 SH 、 $-(CH_2)_p$ 、 NH_2 等のアルキル基誘導体(ここで、 p は、1~6 の整数である。)からなる群より選ばれた基である。また、 $1R'_2$ は、シクロアルキレン基を表し、 $-N=$ の $=$ は、 $1R'_2$ の両端の結合基が窒素原子の 2 個の結合基と環状に連結している様を表示する。

【0018】電子供与基の具体例としては、アルキル基、アロキシル基、アロキシルエーテル基、チオフェノール基、

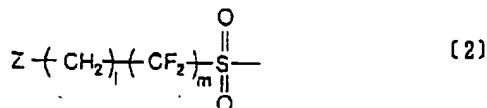
ル基、アルキルチオエーテル基、アミノ基、アルキルアミン基、ジアルキルアミン基、シクロアルキルアミン基、シクロアルキレンアミン基あるいはそれらの基のアルキル基末端に水酸基、チオール基、アミノ基が置換した誘導体等が挙げられる。

【0019】電子供与基として特に好適な例は、上記アミノ基又はアミノ基誘導体-NR'₁R'₂が推奨される。

【0020】A₁～A₁₀における電子吸引基としては、ハロゲン原子、ケトン基、アルデヒド基、カルボキシル基、ニトロ基、ニトリル基、ニトロビニル基、アルデヒドビニル基、ニトロブタジエニル基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基、アルキルスルホニル基、パーフルオロアルキルスルホニル基、アザ芳香環N-オキサイド基等が挙げられる。ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好適例である。また、パーフルオロアルキルスルホニル基としては、一般式〔2〕で表される基が好適に使用し得る。

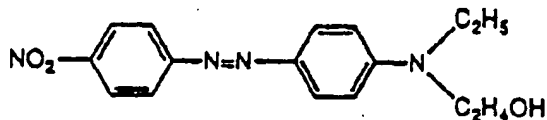
【0021】

〔化4〕



【0022】ここで、メチレン基の繰り返し単位数1は、0から2まで、パーフルオロアルキレン基の繰り返し単位数mは、1から10までの値を有する基が好適例として推奨される。また、置換基Zは、水素原子、電子吸引基あるいは連結性誘導基を表し、この電子吸引基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、ジシアノビニル基及びトリシアノビニル基からなる群より選ばれた基が好適例として推奨される。なお上記のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好適例として挙げられる。

【0023】また、連結性誘導基とは、高分子主鎖あるいは側鎖（又は置換基）に共有結合、イオン結合、配位結合等の結合によって連結し得る官能性置換基のことで*

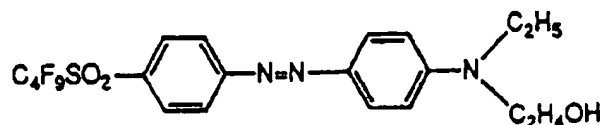


〔3〕

【0028】4-〔N-(2-ヒドロキシエチル)-N-エチルアミノ〕-4'-パーフルオロブチルスルホニルアゾベンゼン (FS-1; 式〔4〕にて表される化合物)、

※【0029】

〔化6〕



〔4〕

【0030】4-〔4-(4-パーフルオロブチルスルホニルフェニルアゾ)-1-フェニルアゾ〕-1'-フェニルアゾ

*あつて、アルデヒド基、カルボキシル基、カルボキシルアニオン基、ジカルボン酸無水物基、ジカルボン酸モノアミド基、スルホン酸基、スルホン酸アニオン基、水酸基、メチロール基、メチロールアミノ基、フェノール基、イソシアネート基、アミノ基、アンモニウムカチオン基、エポキシ基、イミノ二酢酸アニオン基等の官能性置換基が好適な例として挙げられる。

【0024】一般式〔2〕で表されるパーフルオロアルキルスルホニル基の具体例としては、F(CF₂)₂SO₂基、HO(CH₂)₁(CF₂)₂SO₂基、HOOC(CH₂)₁(CF₂)₂SO₂基 (1=1~2, m=1~10) 等が挙げられる。上記したA₁～A₁₀における電子吸引基のうちで特に好適な例は、フッ素原子、ニトロ基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基及びパーフルオロアルキルスルホニル基からなる群より選ばれた基が挙げられる。

【0025】置換基R₁～R₁₀としては、それぞれ水素原子又は炭素数1から8までのアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、アミル基、iso-アミル基、tert-アミル基、sec-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基が具体例として挙げられる。

【0026】上記した〔1〕化合物は、その他の有機非線形光学化合物と比較して非線形光学効果が優れている上に、ポーリングが容易であり、多くの担体高分子との親和性にも優れている等の数々の長所を有する。本発明にて好適に使用される〔1〕化合物の具体例としては、以下の化合物が例示される。

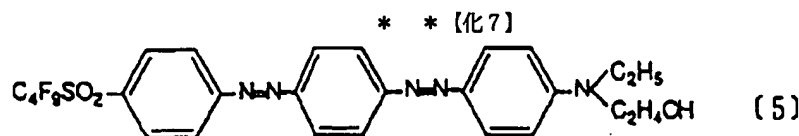
4-〔N-(2-ヒドロキシエチル)-N-エチルアミノ〕-4'-ニトロアゾベンゼン (DR-1; 式〔3〕で表される化合物)、

【0027】

〔化5〕

ドロキシエチル) アニリン (DFS-1; 式〔5〕にて表される化合物)

【0031】

[illegible]

オロブチルスルホニルフェニルアゾキシ)-1-ナフチルアゾキシ] -N- エチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アニリン、4-〔4-(2,4-ジパーフルオロブチルスルホニルフェニルアゾキシ)-1-ナフチルアゾキシ] -N- エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリン、4-〔4-(2,4,6-トリパーフルオロブチルスルホニルフェニルアゾキシ) ナフチルアゾキシ] -N- エチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アニリン、4-〔4-(4-パーフルオロブチルスルホニルフェニルアゾメチン) フェニルアゾメチン] -N- エチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アニリン、4-〔4-(4-パーフルオロブチルスルホニルフェニルアゾメチン)-1-ナフチルアゾメチン] -N- エチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アニリン。

【0033】これらの有機非線形光学化合物は、以下に例示する2種の存在形態にて高分子物質に含有させることにより、最も好適に前記した非線形光学効果を発現させることができる。すなわち、第1の形態は、上記した非線形光学効果を示す1種以上の有機化合物あるいはそれらの誘導体を高分子物質に溶解あるいは分散させてなる非線形光学化合物配合高分子組成物（以下、本高分子組成物と略称する。）であり、第2の形態は、それらの有機化合物あるいは化合物群を高分子化合物の主鎖あるいは側鎖に共有結合、イオン結合、配位結合、包接等の結合及び又は配位によって担持させた非線形光学化合物担持高分子化合物あるいはそれらの少なくとも1種を含有する高分子組成物（以下、本担持高分子化合物と略称する。）である。なお、上記の高分子物質とは、単一高分子化合物、2種以上の高分子化合物の混合物（ポリマーブレンドあるいはポリマーアロイ）又はこれら高分子化合物あるいはそれらの混合物に対して有機化合物及びあるいは無機化合物（単体元素又は金属を含む）等の物質を含有する高分子組成物等の物質の総称を意味する。

【0034】本担持高分子化合物において、担体高分子に対する有機非線形光学化合物の結合部位は、同化合物分子のいずれ位置でも構わないが、特に電子吸引基の末端あるいは電子供与基の末端に設定するのが好ましい。例えば、〔1〕化合物を本有機非線形光学化合物として採用する場合、一般式〔2〕で表される電子吸引基の連結性誘導基又は電子供与基のアルキル基誘導体の前記した官能性末端基を担体高分子の官能基と反応・イオン結合・配位あるいは包接させて結合する方法が推奨される。

【0035】上記両存在形態とも、全非線形光学材料中の非線形光学効果を示す有機化合物あるいはそれらの誘導体、すなわち、有機非線形光学化合物の存在比率は、0.1～80重量%であることが必要である。もし、この値が0.1重量%を下回る場合は、本発明の効果を十分に

発揮し得ない結果となる。また、80重量%を上回る場合には、高分子物質への含有が不充分となり、有機非線形光学化合物が高分子物質に対して不均質に分散した状態となり、光伝搬性が著しく低下する。

【0036】第1の存在形態に比較して第2の存在形態の場合には、高分子物質中の有機非線形光学化合物の最大含有量が向上し、電気光学効果の大きな材料が得られる。

【0037】上記高分子物質の主成分をなす高分子化合物のベースポリマー素材としては、本発明の有機非線形光学化合物と親和性の高い高分子で、かつ透明性の高い物質であって、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1(TPX)、エチレン系アイオマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリエチレン酢酸ビニル、ポリエチレンビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルマレイン酸無水物、アクリルニトリル-スチレン共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリエステル、ポリカーボネート(ビスフェノールカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等)、ポリアリレート(ビスフェノール・テレノイソフタレート等)、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン12、アラミド等)、ポリイミド、ポリウレタン、ポリジアリルフタレート、エポキシ樹脂、メラニン樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、再生セルローズ、酢酸セルローズ、硝酸セルローズ、カルボキシメチルセルローズ、キチン、キトサン等の高分子物質あるいはこれら高分子の繰返し単位を主成分とする下記反応性基含有成分を含むその他成分との共重合体、上記各高分子物質の構成単位を2種以上含有する共重合体、上記高分子物質を1種以上含有するポリマーアロイ又は上記高分子物質の下記反応性基誘導体等が挙げられる。

【0038】本担持高分子化合物における好ましい担持高分子のベースポリマー素材としては、上記例示の高分子化合物において、カルボキシル基、カルボキシルアニオン基、スルホン酸アニオン基、水酸基、メチロール基、メチロールアミノ基、フェノール基、イソシアネート基、アミノ基、アンモニウムカチオン基、エポキシ基、イミノ二酢酸アニオン基等の本有機非線形光学化合物又はその誘導体と化学結合(共有結合、イオン結合又は配位結合)あるいは包接化し得る官能基を含有する高分子材料に、0.01重量%から5重量%であるが、特に2〜20重量

分子化合物、あるいは、本有機非線形光学化合物又はその誘導体をモノマー単位、共重合単位、構成単位あるいは共構成単位とする高分子化合物等が挙げられる。

【0039】上記各高分子化合物ベースポリマー素材において、炭素、窒素、酸素等の構成原子に結合する水素原子の少なくとも70%が重水素によって置換されてなる化合物が本発明の非線形光学材料の対象とする高分子物質の主構成物である。高分子化合物における水素原子の重水素置換の方法は、溶液状の高分子化合物ベースポリマー素材を重水に浸漬し置換する方法、重水素置換したモノマーあるいは高分子の各構成単位を重合する方法等の従来公知の各方法を採用することができる。

【0040】上記高分子のうち、特に好適な例としては、透明性に優れたポリメチルメタクリレート、ポリメタクリレート-アクリレート共重合体、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等の高分子化合物の重水素化合物が挙げられる。

【0041】高分子の分子量は、重量平均分子量; Mwが3,000〜1,000,000のものが好例として推奨される。なお、このうち特にMw 5,000〜100,000のものが好ましい。

【0042】本高分子組成物の場合、有機非線形光学化合物は、上記高分子物質中に溶解及び又は分散させて使用されるが、後者の場合においても分散状態が均一なのが望ましい。

【0043】本発明の非線形光学材料は、前記したように、〔1〕化合物を高分子物質に配合した本高分子組成物あるいは本化合物を担持した本担持高分子化合物を含有する物質が特に好適な材料であるが、これに〔1〕化合物以外の有機非線形光学化合物、それを配合した高分子組成物あるいはそれを担持した担持高分子化合物をそれぞれ混合配合した高分子組成物も好適に使用することができる。

【0044】また、高分子自身が非線形光学効果を示す有機非線形光学材料を含んでもよい。この有機非線形光学材料の例としては、従来公知のポリジアセチレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリジイン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリフタロシアニン誘導体等が挙げられる。

【0045】本発明の非線形光学材料には、必要に応じて、前記有機非線形光学化合物及びそれを配合又は担持する高分子物質以外の成分を配合してもよい。例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチル酸エステル等の光安定剤や、光や熱によって硬化・架橋する感光性樹脂、熱硬化剤等の配合剤を添加するのも有効である。一般に、これらの配合剤の含有量は、非線形光学材

%が好ましい。

【0046】次に、本発明の非線形光学材料を用いて作成された本発明の非線形光導波路素子について詳述する。本発明の非線形光学材料を平板状の基板表面に被覆し薄膜を形成して非線形光学層とし、そのまま、あるいはこれに上記非線形光学層より僅か高屈折率の素材よりなる光導波路チャネルを形成して、本発明の非線形光導波路素子が作成される。上記非線形光学層は、光が素子中を伝搬する際に非線形光学効果を生じさせる層である。

【0047】また、本発明の非線形光導波路素子は、基板表面にまず溝状の光導波路を形成し、その導波路内に薄膜状の非線形光学層を形成する方法も採用することができる。

【0048】上記非線形光導波路素子の基板の素材例としては、石英、パイレックスガラス、グラファイト、シリコン、二硫化モリブデン、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が主に使用される。基板の厚さは、特に限定されないが、0.1mm以上が好ましい。特に基板の厚さが、0.1mmより小さいと、基板の平面性と望ましい強度が得られないという問題が生じる。

【0049】上記非線形光学層の膜厚は、基板の屈折率、非線形光学層の屈折率、非線形光学層の非線形感受率等により異なるが、一般に、0.1～5μmが適切である。非線形光学層の膜厚が、0.1μmより薄いと、十分な非線形光学効果が得られないという問題が生じ、一方、非線形光学層の膜厚が5μmより大きいと、導波光の制御が困難になるという問題が生じる。特に好ましくは、0.3～2μmの膜厚が推奨される。

【0050】本非線形光学材料を基板上に製膜する方法としては、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、熔融プレス法、蒸着法、LB膜法、エビタキシャル法等の公知の技術を用いることができる。このうち、スピンコート法が特に好ましい。スピンコート法、キャスト法、ディップコート法で製膜する場合には、非線形光学材料と有機高分子をアセトン、メチルエチルケトン、クロロホルム、塩化メチレン、ジオキサン、DMF、DMA、ピリジン、トルエン、酢酸エチル等の有機溶媒に溶解して、この溶液を基板上に塗布する。

【0051】非線形光導波路素子は、非線形光学層の薄膜にそのまま光を伝搬させる平板導波路と非線形光学層よりわずかに屈折率の大きな素材にてチャネル状の導波路を設けて光をそのチャネル路内に導くチャネル型導波路素子が広く普及している。チャネル型導波路素子の場合、さらに導波路チャネル材が基板材と同質のものすなわち基板に溝状に導波路を穿ったものと別種のものがある。後者の場合、その導波路チャネル材の例としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート等の透明樹脂、ガラス、As₂S₃、As₂S₅、ZnO、LiTaO₃、LiNbO₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Si₃N₄等が挙げられる。また、導波路チャネル材に、YAGレーザーの偏

うち、ガラス、ポリメチルメタアクリレート、ZnO が特に好ましい。

【0052】本発明の非線形光導波路素子の導波路形状は、スラブ型、チャネル型、ボール型等の形状のものを使用できる。

【0053】上記の導波路の断面形状及び長さは、導波路の伝搬損失及び屈折率によるため特に限定されないが、スラブ型の場合には、導波路層の厚みは0.05～3μmが適切であり、長さは、1～30mmのものがよく使用される。チャネル型の場合には、チャネル間の距離は、2～30μmが適切である。

【0054】スラブ型導波路を作製するには、スピンコート法、蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオン交換法イオン注入法、エビタキシャル法等を用いることができる。また、チャネル型導波路を作製するには、イオン交換法、ホトリソグラフィ法、エッチング法、スパッタリング法、イオン注入法、エビタキシャル法等を用いることができる。好ましくは、エッチング法、イオン交換法、ホトリソグラフィ法等の方法が好適に使用することができる。

【0055】本発明の非線形光導波路素子には、必要に応じて適宜、非線形光学層の上下に電極を設けることができる。電極としては、種々の導電体が挙げられるが、素材としては、ITO、金、銀、クロム、アルミニウム等が好適に使用される。本発明の非線形光導波路素子は、直線型素子、Y分岐型素子、方向性結合型素子、マッハチェンダー干渉型素子、ファブリペロー共振器型素子、分極反転型SHG素子の種々の用途の素子に用いることができる。

【0056】本発明の非線形光学層に導波光を励振させる場合には、端面結合法、プリズム結合法、グレーティング結合法、ホログラフィック結合法、テーパ結合法等を用いることができる。

【0057】

【実施例】以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例1

下記式〔4〕で表される化合物(FS-1)を合成した。重水素化ポリメチルメタクリレートと式〔4〕の化合物(モル比＝100:10)を混合し、クロロホルム溶液からガラス基板上にスピンコート法により製膜を行った。触針式膜厚計(Sloan社製、デクタック3030)で測定した薄膜の膜厚は1.2μmであった。このようにして得られた膜を、図1に示すようなコロナ放電装置を用い、試料を110℃に加熱し、10kV/cmの電界を2分間印加した。その後、加熱を止め、放冷し、30℃になるまで電界の印加を続けた。電界を切断後、試料を取り出し、非線形光学定数(d₃₃)を測定した。得られた薄膜の非線形光学特性を評価するのに、回転メーカーフリビニ法を用いた。励起光は、Nd:YAGレーザーの偏

光ビーム（波長：1.064 μm）はサンプルに集光された。得られた2次の高調波は、分光され、光電子倍管により検出された。ボックスカー積分器から得られた平均出力は、サンプルへの入射ビームの入射角の関数としてコンピューターにより計算された。Yカット石英板（ $d_{11}=0.33 \text{ pm/V}$ ）を参照サンプルとして用いた。その結果、試料1から4の2次の非線形光学定数 d_{33} の値を表1に示す。金電極及びアンダークラッド層（ SiO_2 ）を設けたシリコン基板上に、式〔4〕の化合物と重水素化PMMAを10：100のモル比で混合したクロロホルム溶液をスピコート法により薄膜化（膜厚：4 μm）した。次に、ポリマーフィルムの表面にエポキシ樹脂をスピコート法により製膜した。さらにその上部に必要な部分に金電極を設けた。基板を110℃に加熱し、上部と下部の金電極の間に1 MV/cmの電界を2分間印加し、式〔4〕の化合物の配向処理を行った。これを30℃まで放冷し、電界を遮断した。次に、上部金電極を取り除いた後にポジ形レジストを塗布し、必要な導波路パターンのマスクを用いてフォトリソグラフィーを行った。その後、レジストをマスクとして O_2 を用いたRIEを行い、光導波路部を残してポリマー部をエッチングした。その後、レジストを剥離液を用いて取り除いた。エポキシ樹脂を全体に塗布し、アウタークラッドとした。次に、素子駆動用の金電極を光導波路上部にフォトリソグラフィーを用いて形成し、チャンネル型導波路からなるマッハチェンダー干渉型光素子が形成された。素子形成後、素子を切り離し、光導波路端面を光学研磨した。導波路の幅は5 μmで、長さは20 mmであった。得*

*られた光導波路素子の構成を図2に示す。He-Neレーザーの発振波長（0.63 μm）の光を端面結合法により励振させた結果、約3 Vの半波長電圧が得られた。伝搬損失は1.9 dB/cmであり、電気光学定数は48 pm/Vの値であった。また、非常に優れた光変調特性を示し、消光比は25 dBであった。

【0058】比較例1

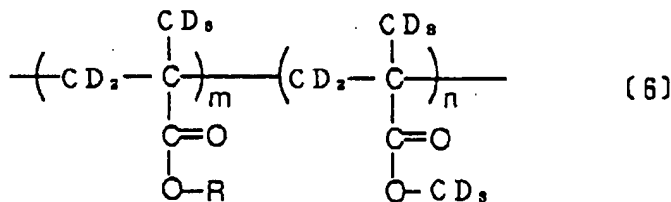
比較例として式〔4〕の化合物と通常のPMMAを用い、実施例1と同様にクロロホルムの溶液を作成し、ガラス基板上にスピコート法により薄膜を作成した。得られた薄膜の膜厚は1.5 μmであった。実施例1と同様に2次の非線形光学定数（ d_{33} ）を測定した結果を表1に示す。さらに、金電極及びアンダークラッド層（ SiO_2 ）を設けたシリコン基板上に、式〔4〕の化合物とPMMAを10：100のモル比で混合したもののクロロホルム溶液をスピコートし、薄膜化（膜厚：4 μm）した。次に、実施例1と同様にして光導波路素子を作成した。He-Neレーザーの発振波長（0.63 μm）の光を端面結合法により励振させた結果、約3 Vの半波長電圧が得られた。伝搬損失は3.6 dB/cmと大きく、電気光学定数は28 pm/Vの値であった。また、光変調特性を示し、消光比は15 dBであった。それぞれの値とも、実施例1と比べて劣るものであった。

【0059】実施例2

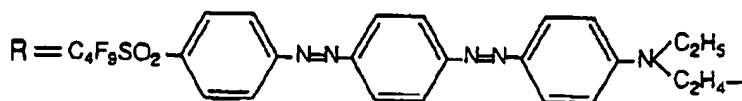
下記の高分子主鎖の水素が重水素化された式〔6〕の化合物を合成した。

【0060】

【化8】



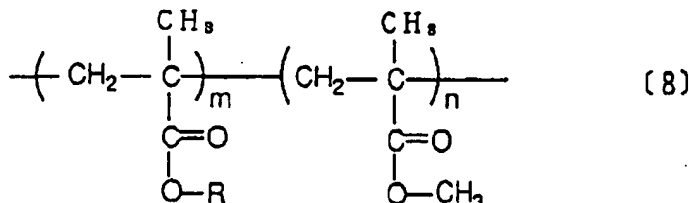
〔7〕



【0061】なお、式〔6〕は、全ての水素が重水素によって置換された構造式を示しているが、同式は本化合物が実質的にこのような式にて表せることを開示したものであって、実際の合成物は、置換率が99.9%以上99.999%以下であり、P基を除いた残基を表す。

るが、若干の水素を残存するものである。また、非線形光学効果を示す置換基Rの構造式は、式〔7〕で表したとおりである。（すなわち、同式は、式〔5〕より水酸

実施例1と同様にしてクロロホルムの溶液を作成し、ガラス基板上にスピコート法により薄膜を作成した。得られた薄膜の膜厚は1.4 μmであった。実施例1と同様に2次の非線形光学定数 (d_{33}) を測定した結果を表1に示す。金電極及びアンダークラッド層 (SiO_2) を設けたシリコン基板上に、式〔6〕の化合物 ($m:n=10:100$) のクロロホルム溶液をスピコートし、薄膜化 (膜厚: 4 μm) した。次に、実施例1と同様にして光導波路素子を作成した。He-Neレーザーの発振波長 (0.63 μm) の光を端面結合法により励振させた*10



【0064】実施例1と同様にクロロホルムの溶液を作成し、ガラス基板上にスピコート法により薄膜を作成した。得られた薄膜の膜厚は1.3 μmであった。実施例1と同様に2次の非線形光学定数 (d_{33}) を測定した結果を表1に示す。金電極及びアンダークラッド層 (SiO_2) を設けたシリコン基板上に、式〔8〕の化合物 ($m:n=10:100$) のクロロホルム溶液をスピコートし、薄膜化 (膜厚: 4 μm) した。次に、実施例1と同様にして光導波路素子を作成した。He-Neレーザーの発振波長 (0.63 μm) の光を端面結合法により励振させた結果、約3.5 Vの半波長電圧が得られた。伝搬損失は3.0 dB/cmであり、電気光学定数は40 pm/Vの値であった。また、光変調特性を示し、消光比は16 dBであった。これらの値は、いずれも実施例2よりも劣るものであった。

【0065】実施例3

式〔3〕の化合物 (DR-1) と重水素化PMMAを用い、実施例1と同様にクロロホルムの溶液を作成し、ガラス基板上にスピコート法により薄膜を作成した。得られた薄膜の膜厚は2.1 μmであった。実施例1と同様に2次の非線形光学定数 (d_{33}) を測定した結果を表1に示す。さらに、金電極及びアンダークラッド層 (SiO_2) を設けたシリコン基板上に、式〔3〕の化合物と重水素化PMMAを10:100のモル比で混合したもののクロロホルム溶液をスピコートし、薄膜化 (膜厚: 4 μm) した。次に、実施例1と同様にして光導波路素

*結果、約3.5 Vの半波長電圧が得られた。伝搬損失は2.5 dB/cmと小さく、電気光学定数は61 pm/Vであった。また、光変調特性を示し、消光比は24 dBであった。

【0062】比較例2

下記式〔8〕の化合物を合成した。ここで、非線形光学効果を示す置換基Rは、実施例2の式〔7〕で表される基と同一物である。

【0063】

【化9】

子を作成した。He-Neレーザーの発振波長 (0.63 μm) の光を端面結合法により励振させた結果、約4 Vの半波長電圧が得られた。伝搬損失は2.9 dB/cmであり、電気光学定数は39 pm/Vの値であった。また、光変調特性を示し、消光比は18 dBであった。

【0066】比較例3

式〔3〕の化合物 (DR-1) とPMMAを用い、実施例1と同様にしてクロロホルムの溶液を作成し、ガラス基板上にスピコート法により薄膜を作成した。得られた薄膜の膜厚は1.3 μmであった。実施例1と同様に2次の非線形光学定数 (d_{33}) を測定した結果を表1に示す。金電極及びアンダークラッド層 (SiO_2) を設けたシリコン基板上に、式〔3〕の化合物とPMMAを10:100のモル比で混合したもののクロロホルム溶液をスピコートし、薄膜化 (膜厚: 4 μm) した。次に、実施例1と同様にして光導波路素子を作成した。He-Neレーザーの発振波長 (0.63 μm) の光を端面結合法により励振させた結果、約4.5 Vの半波長電圧が得られた。伝搬損失は8.1 dB/cmと大きく、電気光学定数は19 pm/Vであった。また、光変調特性を示し、消光比は10 dBであった。これらの値は、いずれも実施例3よりも劣るものであった。以上の各実施例及び比較例についての非線形光学特性及び光伝搬損失特性についての測定結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

特 性	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
非線形光学化合物 (A)	[4]	[5]	[3]	[4]	[5]	[3]
高 分 子 物 質 (B)	D-PNMA	[6] D-PNMA [7]	D-PNMA	PNMA	[8] PNMA [7]	PNMA
A / B 存 在 形 態	配 合 組成物	担 持 高分子	配 合 組成物	配 合 組成物	担 持 高分子	配 合 組成物
A / B モ ル 比	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10
2 次の非線形光学定数 d_{33} (pm/V)	140	153	62	128	130	48
伝 播 損 失 (dB/cm)	1.9	2.5	2.9	3.6	3.0	8.1
電気光学定数 (pm/V)	48	61	39	28	40	19
消 光 比 (dB)	26	24	18	15	16	10

D-PNMA: 重水化ポリメチルメタクリレート

【0068】上記結果より明らかなように、本発明の非線形光学材料は、従来の同材料に比較して非線形光学特性が一段と優れ、しかも光伝播損失の少ない材料であることが明らかとなった。

【0069】

【発明の効果】本発明の非線形光学材料は、大きい二次、三次の非線形光学効果を示し、光の損失の少ない伝搬特性に優れた材料であり、また、機械的強度も優れている。本発明の非線形光学材料を用いることで、非線形光学化合物の含有量を増加させることができ、大きな非線形光学効果を容易に発現させることができるため、従来の材料より優れた光導波路素子を作成することができる。さらに、本発明の非線形光学材料を用いることで、配向後の非線形光学効果を長期にわたり安定的に維持することが可能になり、光変調特性、光スイッチング特性、光双安定性に優れた非線形光学導波路素子が得られる。この光導波路素子は、上記特性を有する上に薄膜にできるため、高集積可能な光集積回路として使用でき

る。

【図面の簡単な説明】

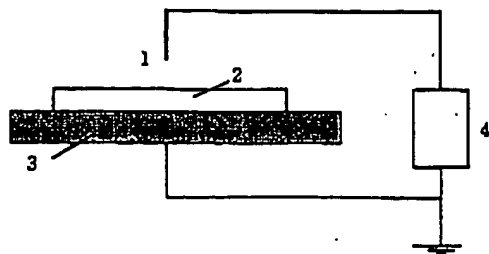
【図1】コロナ放電装置を示す概念図である。

【図2】マッハツエンダー干渉型素子の斜視図である。

【符号の説明】

- 1 コロナ放電器
- 2 試料
- 3 温度調節試料台
- 4 高圧電源
- 5 アウタークラッド
- 6 上部電極
- 7 非線形光導波路
- 8 入力光
- 9 基板
- 10 下部電極
- 11 アンダークラッド
- 12 出力光

【図1】



【図2】

